

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Hanada et al  
Filed 11/28/01  
Q67358  
10f2 #5  
4-5-02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年11月30日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-364497

出 願 人  
Applicant(s):

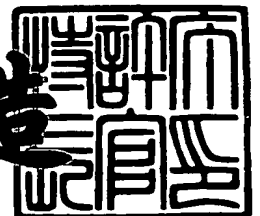
住友化学工業株式会社



2001年 8月17日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3074338

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152235

【提出日】 平成12年11月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 05/18

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 花田 暁

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 黒田 竜磨

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100094477

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 神野 直美

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100113000

    【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオレフィン系樹脂発泡シートの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン系樹脂発泡層の少なくとも片面側にポリオレフィン系樹脂非発泡層が積層されてなるポリオレフィン系樹脂発泡シートの製造方法であって、発泡剤を含有するポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑化した層の少なくとも片面側に、長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂および重量平均分子量が  $1 \times 10^5$  以上のポリオレフィン系樹脂からなる群から選択され、固体状態から溶融した後再固化する過程を 1 回以上経たポリオレフィン系樹脂を 10 重量%以上含有するポリオレフィン系樹脂材料からなる加熱可塑化した層を共押出しし、前記発泡剤を含有したポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑化した層を発泡させることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記非発泡層に含まれる長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂、および重量平均分子量が  $1 \times 10^5$  以上のポリオレフィン系樹脂が、それぞれ長鎖分岐ポリプロピレン系樹脂、および重量平均分子量が  $1 \times 10^5$  以上のポリプロピレン系樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記発泡剤を含有するポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑化した層と、前記ポリオレフィン系樹脂材料からなる加熱可塑化した層との間に、長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂および重量平均分子量が  $1 \times 10^5$  以上のポリオレフィン系樹脂からなる群から選択されたポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑化した層を更に積層することを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、表面平滑性に優れたポリオレフィン系樹脂発泡シートの製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリオレフィン系樹脂発泡層の少なくとも片面にポリオレフィン系樹脂非発泡層が積層されてなるポリオレフィン系樹脂発泡シートは公知であり、建築・土木材料や包装用容器などとして使用されている。しかしながら、その製造の過程では、ポリオレフィン系樹脂発泡層中の気泡が破裂する現象、いわゆる破泡がしばしば発生し、その結果、表面平滑性に劣るポリオレフィン系樹脂発泡シートが得られることがあった。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、この問題を解決すべく鋭意検討を行ない、発泡剤を含有するポリオレフィン系樹脂層に長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂からなる層を積層して共押出することにより、発泡剤を含有するポリオレフィン系樹脂層が発泡する際の該層表面での破泡を効果的に抑制し、表面平滑性に優れるポリオレフィン系樹脂発泡シートが得られることを先に見出した。

## 【0004】

しかしながら、更なる検討により、長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂は熔融粘度が大きいために押出安定性に劣り、その結果、上記の改良方法では長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂からなる非発泡層の厚みにむらが生じることがあり、非発泡層が薄い部分では発泡層表面での破泡が必ずしも十分には抑制されないことが判った。特に、比較的薄い非発泡層を形成しようとする場合に、この傾向が顕著となり、表面平滑性に劣る部分を有するポリオレフィン系樹脂発泡シートが得られやすいことが判った。

本発明者らの上記知見に鑑みて、本発明の目的は、ポリオレフィン系樹脂からなる発泡層の少なくとも片面にポリオレフィン系樹脂からなる非発泡層が積層されてなるポリオレフィン系樹脂発泡シートの製造方法であって、発泡層における破泡をより効果的に防止して表面平滑性に優れるシートを安定して製造する方法を提供することにある。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、発泡層に積層する非発泡層用の樹脂の一部または全部として、固体状態から溶融した後再固化する過程を1回以上経た長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂および／または重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上のポリオレフィン系樹脂を使用することにより、非発泡層の厚みむらの発生を効果的に防止することができ、その結果、発泡層表面における破泡を効果的に防止して表面平滑性に優れるポリオレフィン系樹脂発泡シートを安定して得ることができることを見出し、本発明を完成した。

## 【0006】

すなわち本発明は、ポリオレフィン系樹脂発泡層の少なくとも片面側にポリオレフィン系樹脂非発泡層が積層されてなるポリオレフィン系樹脂発泡シートの製造方法であって、発泡剤を含有するポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑化した層の少なくとも片面側に、長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂および重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上のポリオレフィン系樹脂からなる群から選択され、固体状態から溶融した後再固化する過程を1回以上経たポリオレフィン系樹脂を10重量%以上含有するポリオレフィン系樹脂材料からなる加熱可塑化した層を積層し共押出し、前記発泡剤を含有したポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑化した層を発泡させることを特徴とする方法を提供する。

なお、上記のような、樹脂が固体状態から溶融した後再固化する過程を、以下「溶融－再固化過程」と記すことがある。また、前記長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂および重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上のポリオレフィン系樹脂からなる群から選択され、固体状態から溶融した後再固化する過程を1回以上行ったポリオレフィン系樹脂を、以下「再固化ポリオレフィン系樹脂」と記すことがある。

## 【0007】

## 【発明の実施の形態】

本発明は、ポリオレフィン系樹脂発泡層の少なくとも片面にポリオレフィン系樹脂非発泡層が積層されてなるポリオレフィン系樹脂発泡シートの製造方法であって、その概要において、前記発泡層となる発泡剤を含有するポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑化した層の少なくとも片面に、前記非発泡層となる発泡剤

を含有しないポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑化した層を積層して共押出し、積層状態で前記発泡剤含有ポリオレフィン系樹脂の層を発泡させる方法である。

本発明の方法では先ず、目的とする発泡シートにおけるポリオレフィン系樹脂発泡層となる発泡剤を含有するポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑化した層の少なくとも片面に、ポリオレフィン系樹脂非発泡層となる発泡剤が配合されていないポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑化した層とを積層する。

#### 【0008】

先ず、製造する発泡シートにおけるポリオレフィン系樹脂発泡層の形成のために使用する材料について説明する。

ポリオレフィン系樹脂発泡層は、少なくともポリオレフィン系樹脂と発泡剤とからなる組成物から形成する。

ポリオレフィン系樹脂発泡層用に使用するポリオレフィン系樹脂は、溶融押出が可能であり、かつ発泡構造を形成しこれを維持し得るポリオレフィン系樹脂であればよく、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセンなどの炭素数2～6のオレフィンの単独重合体、および炭素数が2～10のオレフィンから選ばれる2種以上のモノマーから構成されるオレフィン共重合体などが挙げられる。共重合体は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれでもよい。ポリオレフィン系樹脂発泡層の形成には、1種のポリオレフィン系樹脂のみを使用しても、2種類以上のポリオレフィン系樹脂をブレンドして使用してもよい。耐熱性の観点からはポリプロピレン系樹脂が好ましく、成形性の向上のため、ポリプロピレン系樹脂にはポリエチレン系樹脂が少量配合されていることが好ましい。

#### 【0009】

特に好ましいポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンの単独重合体およびプロピレン単位を50モル%以上含むプロピレン系共重合体を挙げることができる。プロピレン系共重合体におけるプロピレンとの共重合成分の好ましい例としては、エチレンおよび炭素数4～10の $\alpha$ -オレフィンを挙げることができる。炭素数4～10の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、4-メチルペ

ンテン-1、1-ヘキセンおよび1-オクテンが挙げられる。該プロピレン系共重合体中のプロピレン以外のモノマー単位の含有量は、エチレンについては10重量%以下、 $\alpha$ -オレフィンについては30重量%以下が好ましい。

#### 【0010】

ポリプロピレン系樹脂の中でも、均一性の高い気泡構造を有する発泡層が形成可能であることから、(a)長鎖分岐ポリプロピレン、および(b)重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上のポリプロピレン系樹脂が好適である。

これらのポリプロピレン系樹脂は、融点+30℃の温度条件において、伸張ひずみ速度 $0.1 \text{ sec}^{-1}$ で、Meissener型伸張レオメーター（例えば東洋精機製メルテンレオメータ）などの装置により一軸溶融伸張粘度測定を実施したとき、歪み開始後から1秒、100秒の各点における一軸溶融伸張粘度 $\eta_1$ 、 $\eta_{100}$ の比( $\eta_{100}/\eta_1$ )が、 $\eta_{100}/\eta_1 \geq 10$ であるものが特に好ましい。

#### 【0011】

ポリオレフィン系樹脂発泡層を形成するために使用する発泡剤としては、いわゆる化学発泡剤および物理発泡剤のいずれも使用可能であり、使用可能な化学発泡剤としては、窒素ガスを発生する熱分解型発泡剤（アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、p-トルエンスルホニルヒドラジド、p, p'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）など）、炭酸ガスを発生する熱分解型無機発泡剤（重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウムなど）などが挙げられ、使用可能な物理発泡剤としては、プロパン、ブタン、水、炭酸ガスなどが挙げられる。これらの中でも、水、炭酸ガスなど高温条件や火に対して不活性な物質が好適である。特に発泡層構成樹脂としてポリプロピレン系樹脂を使用する場合には、炭酸ガスの使用が好適である。

本発明において、発泡剤の使用量は臨界的ではなく、所望の発泡倍率が得られるように発泡剤の種類、樹脂の種類等に応じて適宜調節すればよい。

#### 【0012】

ポリオレフィン系樹脂と発泡剤および必要に応じて配合する添加剤との混合方



法は特に限定されず、例えば一軸押出機や二軸押出機などの適当な混合機に使用する原料の性質に応じた適当な条件で原料を供給し混合する方法を採用することができる。

#### 【0013】

次に、製造する発泡シートにおいて前記ポリオレフィン系樹脂発泡層に積層するポリオレフィン系樹脂非発泡層の形成のために使用するポリオレフィン系樹脂材料について説明する。

本発明の方法は、ポリオレフィン系樹脂非発泡層形成のために、長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂および重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上のポリオレフィン系樹脂からなる群から選択され、固体状態から熔融した後再固化する過程（熔融—再固化過程）を1回以上経たポリオレフィン系樹脂（再固化ポリオレフィン系樹脂）を10重量%以上含有するポリオレフィン系樹脂材料を使用することに特徴がある。前述の発泡層に積層する非発泡層の材料として再固化ポリオレフィン系樹脂を使用することにより、当該樹脂の熔融粘度が低減されていることに基いて、厚みむらが少ない非発泡層を容易かつ確実に形成することが可能となる。その結果、発泡層形成時の破泡をより確実に防止することができ、表面外観に優れた発泡シートをより効率的に得ることができる。

#### 【0014】

本発明において、長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂とは、分岐度指数 $[A]$ が $0.20 \leq [A] \leq 0.98$ を満たすポリオレフィン系樹脂を指すものであり、かかる分子構造を有するエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセンなどの炭素数2～6のオレフィンの単独重合体、および炭素数が2～10のオレフィンから選択される2種以上のモノマーから構成されるオレフィン共重合体などのポリオレフィン系樹脂が挙げられる。共重合体は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれでもよい。耐熱性の観点からポリプロピレン系樹脂が特に好ましい。

分岐度指数 $[A]$ が $0.20 \leq [A] \leq 0.98$ を満たす長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂の例としては、モンテル社製のポリプロピレンPF-814が挙げられる。

## 【0015】

なお、分岐度指数は長鎖分岐の程度を示すものであり、下記の式において定義される数値である。

$$\text{分岐度指数 } [A] = [\eta]_{\text{Br}} / [\eta]_{\text{Lin}}$$

ここで $[\eta]_{\text{Br}}$ は、長鎖分岐を有するポリオレフィン系樹脂の固有粘度であり、 $[\eta]_{\text{Lin}}$ は、長鎖分岐を有するポリオレフィン系樹脂と同じ繰り返し単位と、重量平均分子量を有する、直鎖POの固有粘度である。

固有粘度は極限粘度数とも呼ばれ、ポリマー分子の溶液粘度を増強する能力の尺度である。固有粘度は特にポリマー分子の分子量と、分岐度に依存する。したがって長鎖分岐を有するポリマーを、同じ重量平均分子量の直鎖ポリマーと比較する時、固有粘度はポリマーの枝別れ分岐度の尺度を示すものであり、上記の固有粘度の比を分岐度指数とした。ポリプロピレンの固有粘度の測定方法は、エリオット等[J. Appl. Polym. Sci., 14, 2947-2963 (1970)]により記載されている。ポリプロピレンの固有粘度は、テトラリン又はオルトジクロロベンゼンに溶解した試料について例えば135℃において測定することが可能である。なお、重量平均分子量(Mw)は種々の方法で測定できるが、M. L. McConnellによって、American Laboratory, May, 63-75 (1978)に発表されている方法、即ち、低角度レーザー光散乱強度測定法が特に好ましく用いられる。

## 【0016】

本発明において、重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上のポリオレフィン系樹脂としては、重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上のエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセンなどの炭素数2～6のオレフィンの単独重合体、および炭素数が2～10のオレフィンから選択される2種以上のモノマーから構成されるオレフィン共重合体などのポリオレフィン系樹脂が挙げられる。共重合体は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれでもよい。耐熱性の観点からポリプロピレン系樹脂が特に好ましい。

重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上のポリプロピレン系樹脂を重合する方法の例として以下のような方法が挙げられる。

すなわち、第一段階で重合温度  $60^{\circ}\text{C}$ 、重合圧力  $27\text{ kg/cm}^2\text{G}$  の条件下、液状プロピレンを  $57\text{ kg/h}$ 、トリエチルアルミニウムを  $1.3\text{ ミリモル/h}$ 、 $t$ -ブチル- $n$ -プロピルジメトキシシランを  $0.13\text{ ミリモル/h}$ 、および予備活性化された固体触媒成分を  $0.51\text{ g/h}$  で連続的に供給しプロピレン重合を行い固有粘度  $7.7\text{ dl/g}$  の重合体を得た。得られた重合体は触媒の失活を行なうことなく第二段階に連続的に移送した。

第二段階では、重合温度  $80^{\circ}\text{C}$ 、重合圧力  $18\text{ kg/cm}^2\text{G}$  の条件下、気相部の水素濃度  $8\text{ vol\%}$  を保持するようにプロピレンおよび水素を供給しながら、第一段階より移送された触媒含有重合体およびトリエチルアルミニウム  $60\text{ ミリモル/h}$ 、 $t$ -ブチル- $n$ -プロピルジメトキシシラン  $6\text{ ミリモル/h}$  を供給しながらプロピレン重合を継続することにより固有粘度  $7.7\text{ dl/g}$  の重合体を得た。

このような方法で得られたポリプロピレン系樹脂の重量平均分子量を測定したところ  $3.4 \times 10^5$  程度であった。ポリプロピレン系樹脂の重量平均分子量は、樹脂を構成するモノマーの供給量で調整可能である。

#### 【0017】

ポリオレフィン系樹脂の溶融-再固化過程の一例としては、固体状態の例えばペレット状のポリオレフィン系樹脂を可塑化装置（例えば押出機）で溶融させ、ストランドやシートなどの任意の形状に押し出し、冷却して再固化するという過程が挙げられる。

一方、長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂および／または重量平均分子量が  $1 \times 10^5$  以上のポリオレフィン系樹脂を使用して押出成形などの適宜の成形法により製造されたフィルムやシートなどの成形体または該成形体の製造時に生じた端材をリサイクルして、本発明の方法において再固化ポリオレフィン系樹脂として使用することもできる。

尚、本発明においてこのような成形体または端材をリサイクル使用する場合、この成形体または端材は、本発明の効果が著しく行われないう限り、長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂および／または重量平均分子量が  $1 \times 10^5$  以上のポリオレフィン系樹脂以外のポリオレフィン系樹脂を含有していてもよい。

## 【0018】

再固化ポリオレフィン系樹脂は、溶融－再固化過程を1回以上経たものであればよく、溶融－再固化過程の回数は特に限定されないが、通常は溶融－再固化過程を2乃至3回経た再固化ポリオレフィン系樹脂を使用するのが好ましい。

## 【0019】

ポリオレフィン系樹脂非発泡層の形成に使用するポリオレフィン系樹脂材料は、上記再固化ポリオレフィン系樹脂を10重量%以上の量で含有する。再固化ポリオレフィン系樹脂の含有量が10重量%よりも少ないと、形成される非発泡層に厚みむらが生じ易くなり、発泡層形成時の破泡防止効果が十分に得られないことがある。その結果、表面平滑性に劣る発泡シートが得られ易くなる。溶融－再固化過程を経ることによる樹脂の劣化を考慮すると、再固化ポリオレフィン系樹脂の含有量は、20～80重量%がより好ましく、30～50重量%が特に好ましい。

## 【0020】

ポリオレフィン系樹脂非発泡層の形成に使用するポリオレフィン系樹脂材料は、前記再固化ポリオレフィン系樹脂のみで構成されてもよいが、再固化ポリオレフィン系樹脂を10重量%以上含有していれば、該再固化ポリオレフィン系樹脂以外のポリオレフィン系樹脂を含有してもよい。

## 【0021】

再固化ポリオレフィン系樹脂と併用可能なポリオレフィン系樹脂としては、長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂および重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上のポリオレフィン系樹脂からなる群から選択され、溶融－再固化過程を経ていないポリオレフィン系樹脂が挙げられる。また、溶融－再固化過程を経た、または経ていない長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂または重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上のポリオレフィン系樹脂以外のポリオレフィン系樹脂も適用可能である。また、カルボン酸やカルボン酸無水物で変性されたポリオレフィン系樹脂も適用可能である。更にまた、オレフィンと、該オレフィンと重合可能なモノマーとの共重合体、およびそのカルボン酸やカルボン酸無水物による変性物も適用可能である。

## 【0022】

ポリオレフィン系樹脂非発泡層の形成に使用するポリオレフィン系樹脂材料の加熱可塑化は、通常の可塑化装置（例えば押出機）を使用して原料樹脂を熔融混練することにより行うことができる。この際に、所望の添加物を配合することができる。

#### 【0023】

加熱可塑化した発泡剤含有ポリオレフィン系樹脂と加熱可塑化した非発泡層ポリオレフィン系樹脂材料とは、通常、これらを積層可能な構造を持つダイを通すことにより積層され、更に当該ダイからシートとして共押出される。本発明の方法において、発泡剤含有ポリオレフィン系樹脂の可塑化した層は、主にダイから押し出された後に発泡するが、ダイ内で発泡が開始してもよい。

#### 【0024】

本発明の方法において、共押出用のダイとしてはフラットダイ（例えばTダイやコートハンガーダイなど）、ストレートダイ、サーキュラーダイ（クロスヘッドダイ等）などのが好ましく使用されるが、必ずしもこれらに限定されない。

サーキュラーダイの場合、その口径は50mmφ以上であることが好ましく、80mmφ以上であることがより好ましい。

#### 【0025】

共押出されたポリオレフィン系発泡シートは、必要に応じて延伸することができる。

ポリオレフィン系樹脂発泡シートの延伸方法としては、サーキュラーダイスで押し出された発泡シートを内部マンドレルに沿って引き取る方法、サーキュラーダイから押し出したシートをエアブローで膨らませる方法、Tダイで押し出したシートをテンター延伸機でTD方向に延伸する方法などが挙げられる。

サーキュラーダイから押し出した発泡シートを延伸する場合には、延伸比は2倍以上10倍以下であることが好ましく、2.5倍以上10倍以下であることがより好ましく、3倍以上10倍以下であることが特に好ましい。延伸比が2倍より小さいと、シート表面に皺が発生しやすい。一方、延伸比が10倍より大きいと、延伸時にシートが破れやすい。ここで、延伸比とは、延伸後の発泡シートの内径のサーキュラーダイの内径に対する比を意味する。

Tダイで押出したシートをテンター延伸機でTD方向に延伸する場合には、延伸比はTD方向に2倍以上4倍以下であることが好ましい。

【0026】

発泡層の発泡倍率を高めるために、ダイより押し出されたシートを真空チャンバーを通過させることは好ましい。真空チャンバー内で発泡層は更に発泡し、これにより高い発泡倍率の発泡層を有する発泡シートを得ることができる。

【0027】

尚、本発明の方法では、発泡剤を含有するポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑化した層の少なくとも片面に、再固化ポリオレフィン系樹脂を10重量%以上含有するポリオレフィン系樹脂材料からなる加熱可塑化下層を直接的に、すなわち他の層を介さずに積層して共押出することができる。

【0028】

また、本発明の方法では、発泡剤を含有するポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑化した層の少なくとも片面に、再固化ポリオレフィン系樹脂を10重量%以上含有するポリオレフィン系樹脂材料からなる加熱可塑化した層を間接的に、すなわち一層以上の加熱可塑化した層を介して積層して共押出することことができる。

【0029】

この場合、上記発泡剤を含有する層と再固化ポリオレフィン系樹脂を含有するポリオレフィン系樹脂材料の層との間に設ける加熱可塑化した層としては、再固化ポリオレフィン系樹脂の原料樹脂である前述の長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂および重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上のポリオレフィン系樹脂からなる群から選択されポリオレフィン系樹脂からなる層が適当である。このような層を中間層として積層して共押出することにより、表面平滑性に優れた発泡シートをより安定的に製造することができ、また、得られる発泡シートの表面平滑性も優れる。

【0030】

本発明の方法は、発泡層の発泡倍率が概ね2倍以上40倍以下の発泡シートの製造に適している。発泡層の発泡倍率は、使用する発泡剤の添加量や成形加工時の物理的条件の調節により調整可能である。

また、本発明の方法は、厚みが概ね 0.1 ~ 3 mm の発泡シートの製造に適している。非発泡層の厚さは、シートの用途などに応じて適宜設定すればよく、限定されないが、1  $\mu$ m 以上であることが好適であり、より好ましくは 10  $\mu$ m 以上、さらに好ましくは 50  $\mu$ m 以上である。

#### 【0031】

本発明の方法は、発泡剤を含有するポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑性した層の少なくとも片面に、再固化ポリオレフィン系樹脂を 10 重量%以上含有するポリオレフィン系樹脂材料からなる加熱可塑性した層を積層し、前記発泡剤を含有したポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑性した層を発泡させながら共押出することを要旨とするものであり、当該方法によれば、最も単純には、1 層の発泡層とその片側に積層された非発泡層とを有する発泡シートを製造することができる。また、本発明の方法では、発泡層用の加熱可塑性した層の両側に非発泡層用の加熱可塑性した層を積層して共押出しすることにより、非発泡層／発泡層／非発泡層という構造の発泡シートを得ることもできる。更にまた、二つの発泡層用の加熱可塑性した二つの層を非発泡層用の加熱可塑性した一つの層を介して積層し、更に発泡層用の両層の外側に更に非発泡層用の加熱可塑性した層をそれぞれ積層して共押出しすることにより、非発泡層／発泡層／非発泡層／発泡層／非発泡層という構造の発泡シートを製造することもできる。

更にまた、再固化ポリオレフィン系樹脂含有非発泡層／再固化ポリオレフィン系樹脂非含有非発泡層／発泡層／再固化ポリオレフィン系樹脂非含有非発泡層／再固化ポリオレフィン系樹脂含有非発泡層なる構成の発泡シートを得ることもできる。

#### 【0032】

更にまた、本発明の方法においては、本発明の特徴が失われない限り、発泡剤を含有するポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑性した層および再固化ポリオレフィン系樹脂を 10 重量%以上含有するポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑性した層以外のポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑性した層を更に積層して共押出することもできる。

#### 【0033】

本発明の方法においては、ポリオレフィン系樹脂発泡シートの各層に適宜添加剤を含有させることができる。添加剤としては、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、防曇剤、防霧剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、ダイオキシン抑制剤、エチレングス吸収剤、脱臭剤、鮮度保持剤、抗菌剤などを挙げることができる。これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲内でブレンドすることができる。

これらの添加剤は、本発明の方法において、発泡層、非発泡層およびその両方のいずれに配合してもよい。

またこれらの添加剤の配合方法は、前もって本発明の方法により得られるポリオレフィン系樹脂発泡シートの構成材料と添加剤を混練して樹脂組成物としておいたものを使用することもできるし、本発明の方法において、添加剤のマスタバッチ、または添加剤そのものをドライブレンドにより配合することもできる。

#### 【0034】

以下に、本発明の方法の実施態様の一例を図面を参照して説明する。

この例では、発泡剤として炭酸ガスを使用し、第一の押出機内で溶融し、炭酸ガスを混合してなるポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑化した層の両面に、二軸押出機で溶融押出した後に冷却して再固化させた長鎖分岐ポリプロピレン樹脂40重量部と溶融-再固化過程を経ていないポリプロピレン60重量部とを第二の押出機内で溶融混練してなる樹脂組成物からなる加熱可塑化した層をダイ内で積層して共押出し、中間層を発泡させることにより、非発泡層／発泡層／非発泡層の3層構造のポリオレフィン系樹脂発泡シートを製造する。

#### 【0035】

図1は、本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートの製造方法に使用される製造装置の一例を示している。製造装置1は、発泡層構成材料を押し出す第一の押出機3、非発泡表面層構成材料を押し出す第二の押出機5、ダイ7、マンドレル9、及び引き取りロール11を備えている。

#### 【0036】

第一の押出機3には、樹脂を供給するためのホッパーと、発泡剤である炭酸ガスを供給するためのポンプ6が設けられている。ホッパーから押出機3のシリン



ダイ内に投入されたポリプロピレン樹脂は、スクリーによりダイ7に向けて送られつつ溶融される。炭酸ガスは、押出機中のポリプロピレン樹脂が十分に溶融した状態で通過する位置で押出機内に供給され、溶融したポリプロピレン樹脂中に均一に分散される。発泡剤を含有した溶融状態のポリプロピレン樹脂はダイ7に送り込まれる。第一の押出機として公知のベント型押出機を使用し、ベント孔から炭酸ガスを加圧供給する態様は好適である。

## 【0037】

二軸押出機で溶融押出し、冷却し、再固化させてなる長鎖分岐ポリプロピレン40重量部と、溶融-再固化過程を経ていないポリプロピレン60重量部とが第二の押出機5で溶融混練されてなる樹脂組成物は、当該押出機5からダイ7に送り込まれる。

## 【0038】

なお、発泡層構成材料と非発泡層構成材料とは、ダイ7内で溶融状態で積層されて押し出されるが、積層後のダイ7内の滞留時間は0.1～20秒が好適であり、0.5～15秒であることがより好ましい。

## 【0039】

ダイ7からチューブ状で送り出された3層発泡シートは、マンドレル9により所定の直径のチューブ15に成形され、冷却後引き取りローラー11により折り畳んで引き取られる。これを両折り畳み部にて切開すると2枚の3層発泡シートが得られる。また、一方の折り畳み部のみで切開して広げると、幅の広いシートが1枚の3層発泡シートが得られる。

## 【0040】

得られた3層発泡シートを2枚重ねて貼り合わせると、非発泡層/発泡層/非発泡層/非発泡層/発泡層/非発泡層の6層または非発泡層/発泡層/非発泡層/発泡層/非発泡層の5層を有する発泡シートが得られる。また、上記3層発泡シートを3枚以上積層することもできる。

## 【0041】

ダイの好適な構造を図2に断面で示した。この例におけるダイはサーキュラーダイである。ダイ7には、発泡層を形成する樹脂の流路23a、23bと、非発

泡層を形成する樹脂の流路 2 4、2 4 a、2 4 b、2 4 c、2 4 d が形成されている。

#### 【0 0 4 2】

ダイ 7 の樹脂流路方向の源流側端部には第一の押出機 3 のヘッド 2 1 が接続され、源流側側部には第二の押出機 5 のヘッド 2 2 が接続されている。ヘッド 2 1 から供給された発泡層を形成する溶融樹脂は、まず流路 2 3 a に入り、ダイ出口方向に送られる。その途中でパス P を通過して分岐され、流路 2 3 b に送られる。

#### 【0 0 4 3】

一方、非発泡層を形成する溶融樹脂は第二の押出機 5 のヘッド 2 2 から供給され、流路 2 4 にて 2 4 a、2 4 b に分割され、発泡層の両面を被覆するように流路 2 3 b の両面に接着するように供給され 2 5 a において複層化される。流路 2 4 a、2 4 b に供給される溶融樹脂は、パス P に類似した分割流路（図示せず）を通して、流路 2 3 a の発泡層の両面を被覆するように 2 4 c、2 4 d に供給され、2 5 b において複層化される。

#### 【0 0 4 4】

2 5 a、2 5 b において 3 層構造の円筒状となった溶融樹脂は、ダイ出口 2 6 から押し出される。この大気圧への開放により、発泡層構成樹脂中の炭酸ガスが膨張し、気泡が形成されて発泡層が形成される。

#### 【0 0 4 5】

本発明の方法では、溶融樹脂の吐出量 ( $Q$ : kg/時・mm)、およびダイ 7 の内部口径 ( $D$ : mm) が、 $Q/D \geq 0.3$  kg/時・mm の関係にあることが好ましく、 $Q/D \geq 0.6$  kg/時・mm であることがより好ましい。

ダイ出口 2 6 のリップクリアランスは 0.5 ~ 3 mm であることが好ましく、1 ~ 2 mm であることがより好ましい。ダイ出口のテーパ角は  $0^{\circ}$  ~  $5^{\circ}$  であることが好ましく、 $0^{\circ}$  ~  $1^{\circ}$  であることがより好ましい。テーパランド長は 10 mm 以下であることが好ましく、5 mm 以下であることがより好ましい。ダイスのコア中心部と、ダイス出口のテーパランドのなす角度は  $45^{\circ}$  ~  $80^{\circ}$  であることが好ましく、 $50^{\circ}$  ~  $70^{\circ}$  であることがより好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

上記の例においては、いずれも単軸押出機を使用する場合を示したが、2軸押出機などを使用してもよい。特に、発泡層構成材料を押し出す押出機として2軸押出機を使用することは好ましい。

また、上記の例では、ダイ7としてサーキュラーダイを使用する場合を示したが、既述のとおり、本発明の方法に使用するダイは、内部構造が多層シート形成に適した構造であればよく、フラットダイ（Tダイ、コートハンガーダイ等）やストレートダイも適用することができる。

## 【 0 0 4 7 】

本発明の方法により得られた発泡シートには、他の追加的な層を積層することができる。

本発明の方法で得られた発泡シートに他の追加的な層を積層することで、曲げ剛性、圧縮強さ、表面傷付き性、寸法安定性などの機械的特性や、耐熱性、断熱性、ガスバリア性、成形性などの機能性を向上させたり、光沢や表面平滑性、外観美麗さなどの特性を付与することができる。追加的な層としては、織布、不織布、編布、シート、フィルム、網状物などからなる層が挙げられる。本発明の方法により得られるポリオレフィン系樹脂発泡シートは、層同士を接着するための接着剤層あるいは接着性樹脂の層を有することもできる。

## 【 0 0 4 8 】

追加的な層の素材は、その目的に応じて適宜選択することができるが、その例としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム、熱可塑性エラストマー、麻などの天然繊維、けい酸カルシウムなどの鉱物などが挙げられる。また、木材、紙、ポリプロピレンやポリスチレンなどからなる合成紙、アルミニウムや鉄等の金属薄板や金属箔などを使用することもできる。かかる追加的な層には、シボなどの凹凸模様、印刷や染色などが施されていてもよい。かかる追加的な層は、単層構成であっても、二以上の層からなる多層構成であってもよい。

## 【 0 0 4 9 】

かかる追加的な層を構成する熱可塑性樹脂の例としては、ポリオレフィン系樹脂、エチレンービニルエステル共重合体及びそのケン化物、ポリエステル系樹脂

、ポリアミド系樹脂、ハロゲン含有樹脂などが挙げられる。

本発明の方法により得られたポリオレフィン系樹脂発泡シートを食品容器に適用するときには、上記熱可塑性樹脂からなる層として、未延伸ポリプロピレンフィルム（CPP）、延伸ポリプロピレンフィルム（OPP）、エチレンービニルエステル共重合体フィルム（EVOH）などの層を追加的な層として有していることが好ましい。

本発明の方法により得られたポリオレフィン系樹脂発泡シートは、シートを焼却処理するときの環境への負荷を抑えるため、ダイオキシン抑制剤を配合した熱可塑性樹脂フィルムからなる層を追加的な層として有していることが好ましい。

また本発明の方法により得られたポリオレフィン系樹脂発泡シートを果物、野菜、生花など劣化しやすい物の包装に使用する場合には、エチレンガス吸収剤、鮮度保持剤、脱臭剤、抗菌剤などを含有する熱可塑性樹脂フィルムなどの層を追加的な層として使用することができる。

発泡シートに積層するフィルムは、単一のフィルムからなる単層フィルムであってもよいし、二以上のフィルムを積層してなる多層フィルムであってもよい。発泡シートに積層するフィルムの厚みは10～100 $\mu$ mが好ましく、多層フィルムの場合には、50～200 $\mu$ mが好ましい。

本発明により得られるポリオレフィン系樹脂発泡シートを食品容器に適用するときに発泡シートに積層するフィルムの具体例としては、50～100 $\mu$ m厚のCPPフィルム、CPP層／接着層／EVOH層／接着層の100 $\mu$ m厚みの三種四層多層フィルム、CPP層／接着層／EVOH層／接着層／CPP層の100 $\mu$ m厚みの三種五層多層フィルム、CPP層／接着層／ナイロン層／EVOH層／接着層／CPP層の100 $\mu$ m厚みの三種五層多層フィルムなどが挙げられる。

#### 【0050】

上記追加的な層は、例えば、当該層に相当するシート（またはフィルム）を接着層を介して前記発泡シートに貼合する方法や、当該追加的な層を発泡層や非発泡層上に融着する方法により設けることができる。

#### 【0051】

本発明の方法により得られるポリオレフィン系樹脂発泡シートは、必要に応じて成形などの加工を施して、種々の用途に使用することができる。具体的には、電子レンジ対応容器（HMR）などの食品容器、断熱材、スポーツ用具や梱包材等の緩衝材、断熱材、車両天井材等の自動車部品、シール材、建材、航空宇宙産業における断熱性が要求される樹脂を使用する用途等に使用することができる。特に、バリア樹脂からなる層を積層した電子レンジ対応容器などの食品容器として好適に用いることができる。食品容器の例としては、トレー、カップ、コップ、ボックスなどが挙げられる。

【0052】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、ポリオレフィン系樹脂発泡層の発泡時の破泡を効果的に防止することができ、表面平滑性に優れたポリオレフィン系樹脂発泡シートを得ることができる。

ポリオレフィン系樹脂発泡シートの表面平滑性は以下の方法により評価することができる。

J I S B 0 6 0 1 に規定された中心線平均粗さの測定法に準じ、試験片（発泡シート）上の任意の点から長さ 1 c m にわたりスキャンスピード 0. 3 m m / 秒で表面粗さを測定する。この測定を任意の 3 点について実施し、得られた表面粗さの平均値をその発泡シートの表面粗さ R a とする。この R a 値が小さいほど、発泡シートは表面平滑性に優れる。

従来のポリプロピレン系樹脂発泡シートにおいて R a は 4. 8  $\mu$  m 程度であったが、本発明においては、R a が 3. 8  $\mu$  m 以下の表面平滑性に優れたシートが得られる。

【0053】

【実施例】

以下に、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

【0054】

〔実施例 1〕

以下の要領で、非発泡層／発泡層／非発泡層の二種三層構造のポリオレフィン系樹脂発泡シートを作製した。

(発泡層構成材料)

発泡層構成材料としては、２段階重合法によるポリプロピレンとポリエチレンとを重量比 70／30 でブレンドしてなる混合物を使用した。以下に該ポリプロピレンの製造およびペレット化方法、並びに発泡層構成材料のブレンド方法を説明する。

【0055】

(1) 固体触媒の合成

攪拌機付きの 200 L ステンレス製反応容器を窒素で置換した後、ヘキサン 80 L、テトラブトキシチタン 6.55 モル、フタル酸ジイソブチル 2.8 モル、およびテトラエトキシシラン 98.9 モルを投入し均一溶液とした。次に濃度 2.1 モル／L のブチルマグネシウムクロリドのジイソブチルエーテル溶液 51 L を、反応容器内の温度を 5℃ に保ちながら 5 時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後室温でさらに 1 時間攪拌した後室温で固液分離し、固相をトルエン 70 L で 3 回繰り返し洗浄した。次いで、スラリー濃度が 0.6 Kg／L になるようにトルエンを加えた後、*n*-ブチルエーテル 8.9 モルと四塩化チタン 274 モルの混合液を加えた後、更にフタル酸クロライドを 20.8 モル加え、110℃ で 3 時間反応を行った。反応終了後、95℃ でトルエンで 2 回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を 0.6 Kg／L に調整した後、フタル酸ジイソブチル 3.13 モル、*n*-ジブチルエーテル 8.9 モルおよび四塩化チタン 137 モルを加え、105℃ で 1 時間反応を行った。反応終了後同温度で固液分離した後、固相を 95℃ でトルエン 90 L で 2 回繰り返し洗浄した。次いで、スラリー濃度を 0.6 Kg／L に調整した後、*n*-ジブチルエーテル 8.9 モルおよび四塩化チタン 137 モルを加え、95℃ で 1 時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し、固相を同温度でトルエン 90 L で 3 回繰り返し洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を 0.6 Kg／L に調整した後、*n*-ブチルエーテル 8.9 モルおよび四塩化チタン 137 モルを加え、95℃ で 1 時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し、固相を同温度でトルエン 90 L で 3 回繰り返し洗浄した後、

さらにヘキサン 9 0 L で 3 回繰り返し洗浄した後減圧乾燥して固体触媒成分 1 1 . 0 K g を得た。

【 0 0 5 6 】

固体触媒成分はチタン原子 1 . 9 重量%、マグネシウム原子 2 0 重量%、フタル酸エステル 8 . 6 重量%、エトキシ基 0 . 0 5 重量%、ブトキシ基 0 . 2 1 重量%を含有し、微粉のない良好な粒子性状を有していた。

【 0 0 5 7 】

( 2 ) 固体触媒成分の予備活性化

内容積 3 L のステンレス製、攪拌機付きオートクレーブに十分に脱水および脱気処理した *n*-ヘキサン 1 . 5 L、トリエチルアルミニウム 3 7 . 5 ミリモル、*tert*-ブチル-*n*-プロピルジメトキシシラン 3 . 7 5 ミリモル、上記固体触媒成分 1 5 g を添加し、槽内温度を 5 ~ 1 5 °C に保ちながらプロピレン 1 5 g を 3 0 分かけて連続的に供給して予備活性化を行った。

【 0 0 5 8 】

( 3 ) プロピレンの重合

第 1 段階

ステンレス製の内容積 3 0 0 L の重合槽において、重合温度 6 0 °C、重合圧力  $2 7 \text{ kg} / \text{cm}^2 \text{G}$  を保持するように液状プロピレンを  $5 7 \text{ kg} / \text{h}$  で供給しながら、トリエチルアルミニウム  $1 . 3 \text{ ミリモル} / \text{h}$ 、*t*-ブチル-*n*-プロピルジメトキシシラン  $0 . 1 3 \text{ ミリモル} / \text{h}$  および予備活性化された固体触媒成分  $0 . 5 1 \text{ g} / \text{h}$  を連続的に供給し、水素の実質的非存在下でプロピレン重合を行い、 $2 . 0 \text{ kg} / \text{h}$  の重合体を得た。この時の重合体生成量は触媒 1 g 当たり 3 9 2 0 g であり、生成した重合体の一部をサンプリングして分析した結果、固有粘度は  $7 . 7 \text{ dl} / \text{g}$  であった。得られた重合体は触媒の失活を行なうことなく第二槽目に連続的に移送した。

【 0 0 5 9 】

第 2 段階

内容積の  $1 \text{ m}^3$  の攪拌機付き流動床反応器において、重合温度 8 0 °C、重合圧力  $1 8 \text{ kg} / \text{cm}^2 \text{G}$ 、気相部の水素濃度 8 v o l % を保持するようにプロピレ

ンおよび水素を供給しながら、第一槽目より移送された触媒含有重合体およびトリエチルアルミニウム60ミリモル/h、*t*-ブチルー*n*-プロピルジメトキシシラン6ミリモル/hを供給しながらプロピレン重合を継続することにより18.2kg/hの重合体を得た。この重合体の固有粘度は1.9dl/gであった。

#### 【0060】

以上の結果から、第2段階重合時の重合体生成量は触媒1gあたり31760gであり、第1重合槽と第2重合槽の重合重量比は11/89であり、第2段階重合反応にて形成される部分の重合体の固有粘度は1.2dL/gと求められた。

#### 【0061】

##### (4) ポリプロピレンのペレット化

押出機中での混練により、上記2段階反応により得られたポリプロピレン粉末100重量部に対して、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、フェノール系酸化防止剤（商品名：イルガノックス1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）0.05重量部、フェノール系酸化防止剤（商品名：スミライザーBHT、住友化学工業社製）0.2重量部を加え、230℃で溶融混練し、メルトフローレート（MFR）が12g/10分のペレットを得た。

#### 【0062】

##### (5) 発泡層構成材料のブレンド

上記(1)～(4)の工程を経て得られたポリプロピレンのペレットと、ポリエチレン（商品名：スミカセンG201、住友化学工業社製）のペレットとを重量比70/30でドライブレンドした。

#### 【0063】

##### (非発泡層構成材料)

非発泡層構成材料としては、長鎖分岐ポリプロピレン（商品名：ポリプロピレンPF814、モンテル社製；融点：159.0℃；結晶化温度：130.1℃；MFR：2.2g/10分）を同方向二軸押出機（商品名：PCM45；株式会社池貝製；スクリュー径：45mm；スクリューL/D：30）により、ス



クリュー回転数 2 0 0 r p m で溶融混練し、ダイ温度 2 4 0 ° C でストランド状に押し出し、水中で冷却し、再固化した後、カッターで切断してなる樹脂ペレット 3 0 重量部と、溶融-再固化過程を経ていない長鎖分岐ポリプロピレン（モンテル社製ポリプロピレン P F 8 1 4）のペレット 7 0 重量部とのドライブレンド混合物を使用した。

## 【 0 0 6 4 】

## （押出発泡）

5 0 m m Φ 2 軸押出機と 3 2 m m Φ 単軸押出機に 9 0 m m Φ サーキュラーダイを取り付けた装置を使用した。発泡層用のポリプロピレン／ポリエチレンの 7 0 / 3 0 （重量比）混合物 1 0 0 重量部に対して 1 重量部の核剤（商品名：ハイドロセロール；ベイリンガーインゲルハイムケミカルズ社製）をブレンドしてなる混合物を 5 0 m m Φ 2 軸押出機に投入し、これを溶融混練しながら更に炭酸ガス 1 重量部を注入し、樹脂混合物と炭酸ガスとを十分に混練した後、2 1 0 ° C に温調したダイに送り込んだ。一方、非発泡層用の前記ドライブレンド混合物を 3 2 m m Φ 単軸押出機に投入し、溶融混練して 2 1 0 ° C に温調したダイに送り込んだ。5 0 m m Φ 2 軸押出機からの発泡層用樹脂組成物と 3 2 m m Φ 単軸押出機からの非発泡層用樹脂組成物とをダイ内で積層した後に円筒状に押し出し、押し出された円筒シートをダイの直後に設置され、6 ° C の水を内部に循環させることで冷却した外径 2 1 0 m m のマンドレルに沿って冷却しながら拡張した。こうして得られた円筒状二種三層発泡シートをカッターで切開し、開いて平板状二種三層発泡シートとし、引き取り機で引き取った。得られた発泡シートの物性を評価した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 6 5 】

## 〔実施例 2〕

非発泡層構成材料として下記の樹脂混合物を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により発泡シートを作製し、その物性を評価した。結果を表 1 に示す。尚、得られた発泡シートの非発泡層には、再固化ポリオレフィン系樹脂が 4 8 重量 % 含まれていた。

（非発泡層構成材料）

実施例 1 で作成した発泡シートにおける発泡層と同じ組成の発泡層および長鎖分岐ポリプロピレン（モンテル社製ポリプロピレン PF814）からなる非発泡層から構成され、加熱可塑性した発泡層構成樹脂の両外層に、加熱可塑性した非発泡層構成樹脂を積層し、前記発泡層構成樹脂を発泡させながら、210℃に温調したダイから共押出したシートを、6℃の水を内部に循環させることで冷却した内部マンドレルに沿わせて冷却固化させながら引き取ることで作製した非発泡層／発泡層／非発泡層＝80／2200／80  $\mu\text{m}$  の層構成からなる二種三層発泡シートに、無延伸ポリプロピレン層／無水マレイン酸変性ポリプロピレン層／エチレンービニルエステル共重合体ケン化物層／無水マレイン酸変性ポリプロピレン層／無延伸ポリプロピレン層＝25／10／30／10／25  $\mu\text{m}$  の層構成になるよう、加熱可塑性した各層の構成樹脂を積層し、210℃のダイスから共押出し、10℃の水を内部に循環することで冷却した冷却ロールに沿わせて引き取ることで冷却固化して製造した厚さ100  $\mu\text{m}$  の多層フィルムを積層してなる多層シートをスクラップして得た樹脂材料50重量部に対し、熔融－再固化過程を経ていない長鎖分岐ポリプロピレン（モンテル社製ポリプロピレン PF814）50重量部を配合した、樹脂混合物を使用した。

【0066】

〔実施例 3〕

非発泡層構成材料として後述の樹脂（A）および樹脂（B）を使用し、下記の要領で共押出發泡方法により、樹脂（A）の非発泡層／樹脂（B）の非発泡層／発泡層／樹脂（B）の非発泡層／樹脂（A）の非発泡層なる構成の三種五層ポリオレフィン系樹脂発泡シートを作製し、その物性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0067】

（非発泡層構成材料）

樹脂（A）

非発泡層構成材料（A）としては、長鎖分岐ポリプロピレン（商品名：ポリプロピレン PF814；モンテル社製）を同方向二軸押出機（商品名：PCM45；株式会社池貝製）により、スクリー回転数200 rpmで熔融混練し、ダ

イ温度 240℃でストランド状に押し出し、水中で冷却し、再固化した後、カッターで切断してなる樹脂ペレット 30 重量部と、熔融-再固化過程を経ていない長鎖分岐ポリプロピレン（モンテル社製ポリプロピレン PF814）のペレット 70 重量部とのドライブレンド混合物を使用した。

（樹脂（B））

非発泡層構成材料（B）としては、長鎖分岐ポリプロピレン（商品名：ポリプロピレン PF814；モンテル社製）を使用した。

【0068】

（押出發泡）

発泡層押出用の 50mmΦ2 軸押出機、非発泡層押出用の二台の 32mmΦ 単軸押出機、および 90mmΦサーキュラーダイを取り付けた装置を使用した。発泡層用のポリプロピレン／ポリエチレンの 70／30（重量比）混合物 100 重量部に対して 1 重量部の核剤（商品名：ハイドロセロール；ベイリンガーインゲルハイムケミカルズ社製）をブレンドしてなる混合物を 50mmΦ2 軸押出機に投入し、これを熔融混練しながら更に炭酸ガス 1 重量部を注入し、樹脂混合物と炭酸ガスとを十分に混練した後、ダイ）に送り込んだ。一方、非発泡層用の樹脂（A）を一方の 32mmΦ 単軸押出機に、樹脂（B）を他方の 32mmΦ 単軸押出機にそれぞれ投入し、熔融混練してそれぞれダイに送り込んだ。50mmΦ2 軸押出機からの発泡層用樹脂組成物と、非発泡層用の樹脂（A）および樹脂（B）とを熔融状態でダイ内で積層した後に円筒状に押し出し、ダイの直後に設置された外径 210mm のマンドレルに沿って冷却しながら拡張した。こうして得られた円筒状三種五層発泡シートをカッターで切開し、開いて平板状発泡シートとし、引き取り機で引き取った。

【0069】

〔比較例 1〕

非発泡表面層構成材料として以下の樹脂を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により発泡シートを作製し、その物性を評価した。結果を表 1 に示す。

（非発泡表面層構成材料）

長鎖分岐ポリプロピレン（融点：159.0℃；結晶化温度：130.1℃；

MFR (230℃) : 2.2 g / 10分)

【0070】

各例で得られた発泡シートの表面の平滑性は、以下の方法で評価した。

触針式粗さ計（商品名：サーフコム570A；株式会社 東京精密製）に所定形状の試験片をセットし、JIS B0601に規定された中心線平均粗さの測定法に準じて、試験片中の任意の点から1cmにわたり、スキャンスピード0.3mm/秒で表面粗さを測定した。この測定を任意の3点について実施し、得られた表面粗さの平均値をその発泡シートの表面粗さRaとした。このRa値が小さいほど、発泡シートは表面平滑性に優れる。

【0071】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
非発泡層に含まれる再固化ポリ オレフィン系樹脂の量（重量%）	30	48	30	0
シート厚み（mm）	1.2	1.2	1.2	1.2
非発泡表面層厚さ（mm）	0.1	0.1	0.1	0.1
非発泡層厚さ（mm） （発泡層、非発泡表面層以外の層）	0	0	0.1	0
発泡層発泡倍率（倍）	4.5	4.5	4.5	4.5
Ra（μm）	3.7	3.8	3.2	4.8

【図面の簡単な説明】

【図1】

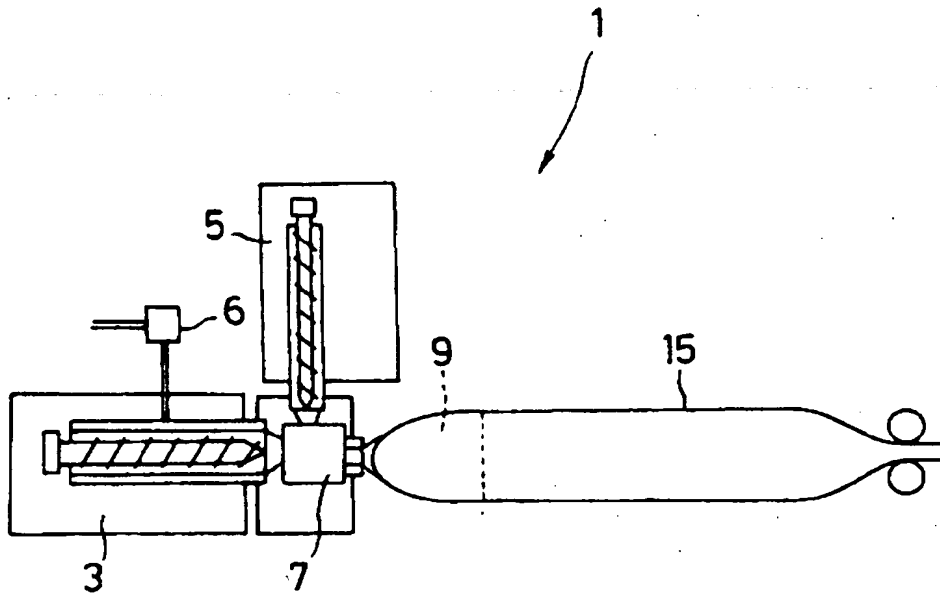
ポリオレフィン系樹脂発泡シートの製造装置の好適な構成態様を模式的に示した図

【図2】

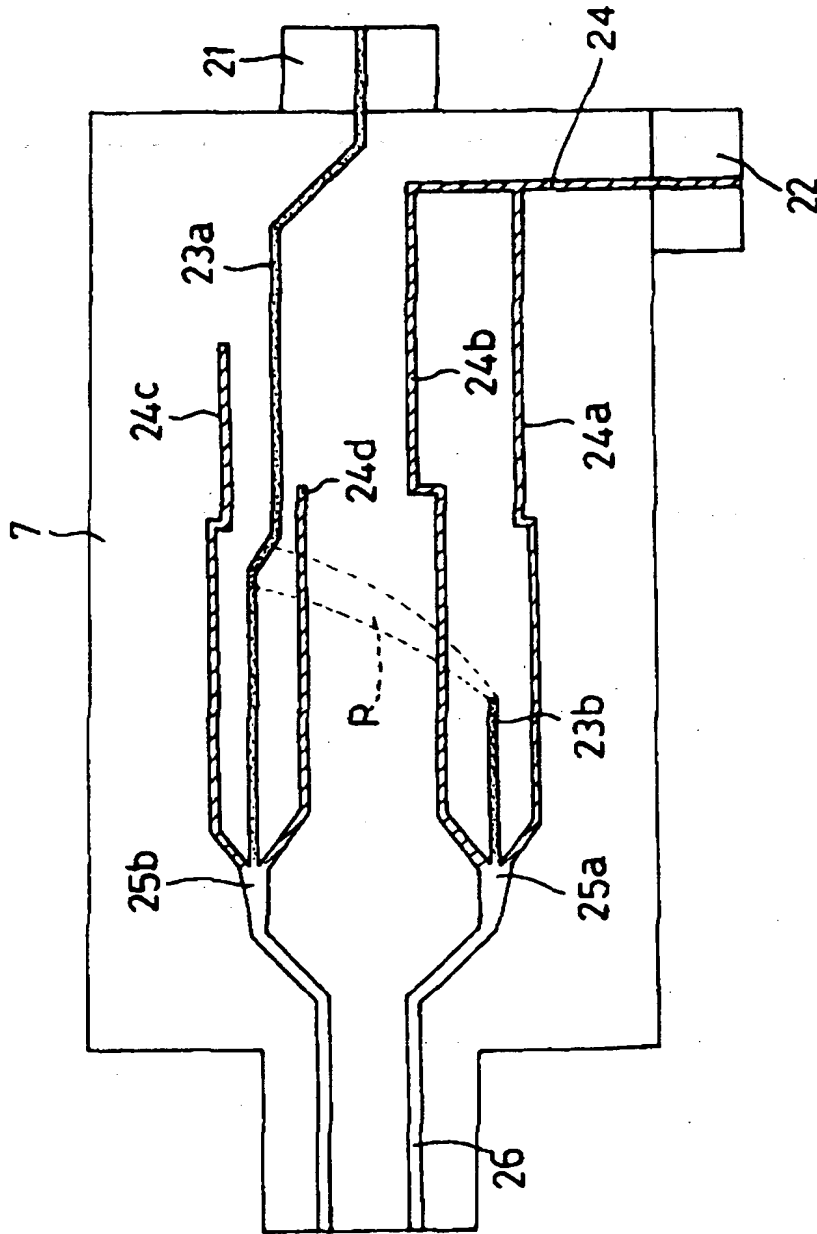
ポリオレフィン系樹脂発泡シートの製造装置におけるヘッドの好適な構成を例示した断面図

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

発泡層における破泡を防止して表面平滑な発泡シートを製造する方法を提供する。

【解決手段】

ポリオレフィン系樹脂発泡層の少なくとも片面にポリオレフィン系樹脂非発泡層が積層されてなるポリオレフィン系樹脂発泡シートの製造方法において、発泡剤を含有するポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑化した層の少なくとも片面に、長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂および重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上のポリオレフィン系樹脂からなる群から選択され、固体状態から熔融した後再固化する過程を1回以上経たポリオレフィン系樹脂を10重量%以上含有するポリオレフィン系樹脂材料からなる加熱可塑化した層を共押出しし、前記発泡剤を含有したポリオレフィン系樹脂からなる加熱可塑化した層を発泡させる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社